

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-184434

(43) 公開日 平成6年(1994)7月5日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/00	L Q T	9286-4 J		
C 0 8 G 59/32	N J K	8416-4 J		
C 0 8 L 63/00	N J R	8830-4 J		
81/02	L R G	7308-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平4-354670	(71) 出願人	390022998 東燃株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)12月16日	(72) 発明者	渡辺 一玄 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	三川 直浩 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	加納 桂子 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 久保田 耕平 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 エポキシ変性ポリアリーレンサルファイド樹脂10～100重量%と未変性ポリアリーレンサルファイド樹脂90～0重量%とからなる樹脂組成物10～90重量部と熱可塑性ポリアミド90～10重量部(該樹脂組成物と熱可塑性ポリアミドとの合計量は100重量部である)とを必須成分として含む熱可塑性樹脂組成物。

【効果】 耐衝撃性、機械的強度および耐熱性が良好でよくバランスしている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ変性ポリアリーレンサルファイド10～100重量%と未変性ポリアリーレンサルファイド90～0重量%とからなるポリアリーレンサルファイド組成物10～90重量部と熱可塑性ポリアミド90～10重量部とを必須成分として含む（ポリアリーレンサルファイド組成物と熱可塑性ポリアミドとの合計は100重量部である。）ことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリアリーレンサルファイドと熱可塑性ポリアミドからなる樹脂組成物、さらに詳しくは、エポキシ変性ポリアリーレンサルファイドと熱可塑性ポリアミドとを必須成分として含む熱可塑性樹脂組成物に関する。本発明の熱可塑性ポリアリーレンサルファイド／ポリアミド樹脂組成物は、耐衝撃性、機械強度、耐熱性のバランスに優れ、機械部品、自動車部品、電気・電子部品、構造物などとして広く利用できる。

【0002】

【従来の技術】ポリフェニレンサルファイド（以下、「PPS」という）によって代表されるポリアリーレンサルファイド（以下、「PAS」という）は耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性および難燃性に優れており、各種の成形材料として利用されているが、耐衝撃性に劣るため、その用途はかなり制約されている。また、PASは極性基を有していないため、他のエンジニアリングプラスチックその他の樹脂との相溶性に劣るという問題点があり、また、耐衝撃性を向上させる目的でポリマーアロイ化を行っても、相溶性が悪いため、機械的特性に優れ且つ物性バランスのよいポリマーアロイが得難いという問題点がある。

【0003】PASの耐衝撃性およびその他の特性を向上させる目的で他のエンジニアリングプラスチックとのポリマーブレンドが数多く提案されており、ポリアミドとのブレンドも提案されている（特開昭53-69255および同59-155462）。さらに、他の樹脂をブレンドする際に、PASと他の樹脂との相溶性を高めるために組成物中にエポキシ樹脂を混入することが報告されている（特開昭59-64657、同59-155461および同59-155462）。これらのブレンドは未変性PASと他のポリマーとの単純なブレンドであって、このようなブレンドにおいては、PASと他のポリマーとの相溶性がよくないために満足すべき耐衝撃性その他の特性は得られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記のような従来の技術の欠点を解消して、耐衝撃性、機械的強度、耐熱性のバランスに優れたPAS樹脂組成物を

提供するにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的は、エポキシ変性PAS10～100重量%と未変性PAS90～0重量%とからなるPAS樹脂組成物10～90重量部と熱可塑性ポリアミド90～10重量部とを必須成分として含む（PAS樹脂組成物と熱可塑性ポリアミドとの合計は100重量部である。）ことを特徴とする熱可塑性PAS／ポリアミド樹脂組成物によって達成される。

10 【0006】本発明で使用する未変性PASおよびエポキシ変性PASの製造に使用するPASは、その骨格が次の式（I）で表わされるアリーレンサルファイド結合からなるか、または該アリーレンサルファイド結合（I）を主成分とし、

【0007】

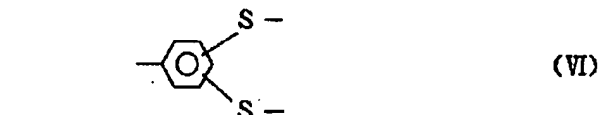
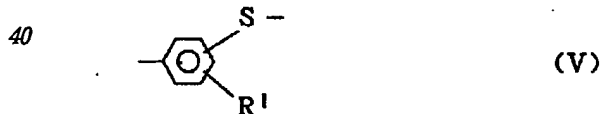
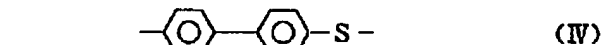
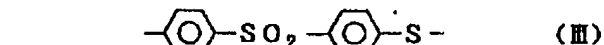
【化1】



20 【0008】次の式（II）で示されるエーテル結合、次の式（III）で示されるスルホン結合、次の式（IV）で示されるビフェニル結合、次の式（V）で示される置換フェニルスルフィド結合（但し、式（V）中、R¹はアルキル、ニトロ、フェニル、アルコキシ、またはカルボキシル基を示す。）、次の式（VI）で示される3官能結合で例示されるような共重合成分から導かれる結合を劣成分として含有する。但し、当該共重合成分は、30モル%未満であることが好ましい。

【0009】

【化2】

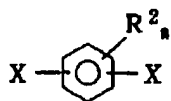


上記のような骨格を有するPASは、例えば、アルカリ金属サルファイド（代表的には硫化ソーダ）とジハロゲ

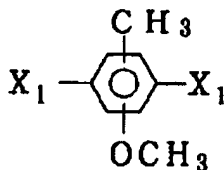
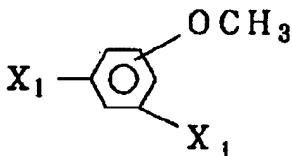
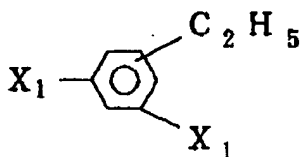
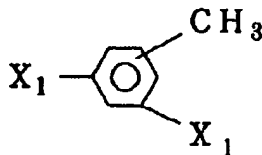
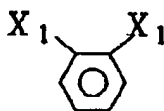
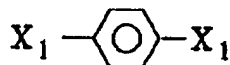
ン化物とを反応させることによって得られる。ここで、原料として使用されるジハロゲン化物の例としては、下記の式で示されるジハロゲン化ベンゼンが挙げられる。

【0010】

【化3】



(式中R²は炭素原子1~3個のアルキルもしくはアルコキシ基を示し、nは0~3の整数を示し、Xはハロゲ*10

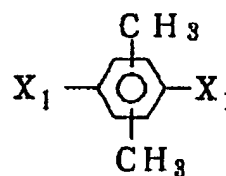
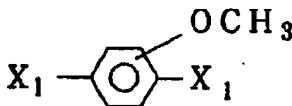
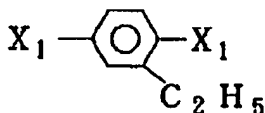
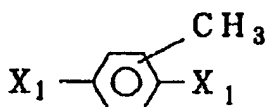
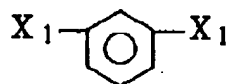


*ン原子を示す)。

【0011】かかるジハロゲン化ベンゼンの具体例としては、次の式で示される化合物が挙げられる。但し、これらの式において、X₁はハロゲン原子であって、その例としてClまたはBrが挙げられる。これらジハロゲン化ベンゼンは、一般に混合物の形態で用いられるが、この混合物中にパラ体のジハロゲン化物が85モル%以上含まれることが好ましい。

【0012】

【化4】



【0013】アルカリ金属サルファイドとジハロゲン化物との反応に際して、必要に応じて、ジハロゲン化物に対し5モル%以下の範囲内で、トルクロルベンゼンなどのトリハロゲン化物を反応系に添加してもよい。重合反応は、極性溶媒中で、好ましくは、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒やスルホラン等のスルホン系溶媒中で行なうとよい。この際に、重合度を調節するために、カルボン酸 50

やスルホン酸のアルカリ金属塩、水酸化アルカリなどを添加するのが望ましい。好ましい重合反応の温度および時間は、およそ120~300℃で2~10時間である。反応は不活性ガスの雰囲気下に行なうのが望ましい。反応終了後、固体生成物をろ別し、脱イオン水で十分洗浄、乾燥してPAS樹脂が得られる。

【0014】PASは重合後酸素雰囲気において加熱することにより、あるいは過酸化物等の架橋剤を添加して

5

加熱することにより架橋して高分子量化したうえ、未変性PASとして用いることができるし、また、エポキシ変性PAS製造原料としてエポキシ樹脂との反応に供することも可能である。本発明で使用するPASは上記のように種々のタイプのものが広く使用可能であるが、脱イオン処理して得たナトリウム含有量が900ppm以下のPASを用いることもできる。脱イオン処理としては酸処理が挙げられる。

【0015】酸処理の代表的な方法は、酸またはその水溶液にPASを浸漬せしめる方法である。酸処理に際し、適宜攪拌または加熱することも可能である。酸処理方法の具体例としては、pH4の酢酸水溶液にPAS粉末を浸漬し、約30分間攪拌する方法が挙げられる。酸処理を施されたPASは残留している酸または塩を除去するため、水または温水で数回洗浄することが必要である。洗浄に用いる水は、酸処理による変性効果を損わぬよう蒸留水および脱イオン水であることが好ましい。PASの酸処理に用いる酸は、PASを分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、その具体例としては酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、珪酸、炭酸、プロピオン酸が挙げられる。なかでも、酢酸および塩酸が好ましく、また、硝酸はPASを分解劣化させるので好ましくない。

【0016】本発明においてPASの変性に使用されるエポキシ樹脂は分子内に少なくとも2つのエポキシ基を有するものであれば特に限定されるものではなく、その具体例としては、共役または非共役ジエン、共役または非共役環状ジエンおよび共役または非共役ジエンを有する不飽和カルボン酸エステルなどのエポキシ化物、脂肪族ジオール、脂肪族の多価アルコール、ビスフェノール類、フェノールノボラックおよびクレゾールノボラックなどとエピクロロヒドリンまたはβ-メチルエピクロロヒドリンとを反応させて得られるポリグリシジルエーテル、ジカルボン酸とエピクロロヒドリンまたはβ-メチルエピクロロヒドリンとを反応して得られるポリグリシジルエステルなどが挙げられる。

【0017】PASとエポキシ樹脂とを極性有機溶媒中で反応させてエポキシ変性PASを調製するには、上述のように合成(重合)し、精製したPASとエポキシ樹脂とを極性有機溶媒中で反応させる方法、またはPASの合成(重合)時に生成する溶液状またはスラリー状反応液にエポキシ樹脂を加えて反応させる方法が採られる。

【0018】合成(重合)し、精製して得たPASとエポキシ樹脂とを反応させるに際し、両反応成分の仕込割合は、PAS100重量部に対しエポキシ樹脂0.1重量部以上、好ましくは1~1.00重量部とする。エポキシ樹脂の量が0.1重量部未満では本発明の目的は達成できない。PASの合成時に生成する溶液状またはスラリー状反応液にエポキシ樹脂を加えて反応させる際は、

6

反応液100重量部に対しエポキシ樹脂0.01重量部以上、好ましくは0.1~20重量部を加える。

【0019】エポキシ樹脂をPAS合成時に生成する反応液に加えるには、PAS合成(重合)完了後直ちに温度が高いうちに添加してもよいし、または合成(重合)完了後十分な時間を経て反応液が冷えてから添加してもよい。また、エポキシ樹脂はそのまま反応液に添加してもよいし、有機溶媒に溶解して溶液として添加してもよい。

【0020】PASとエポキシ樹脂との反応に反応媒体として用いられる極性有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドが挙げられる。反応温度および反応時間は一般に室温~300℃、好ましくは100℃~280℃および10分~20時間の範囲で選ぶことができる。

【0021】反応終了後、スラリーを濾過し、得られたケーキをアセトン、NMPなどのエポキシ樹脂を溶解し得る溶剤で洗浄し、未反応のエポキシ樹脂を除去する。次いで乾燥する。溶剤による洗浄において、未反応のエポキシ樹脂が残存している場合、ポリアミド樹脂と熔融混練する際に分散性が悪化したり、用いるエポキシ樹脂によっては、熔融流動性が低下したりするので好ましくない。このような場合には、衝撃強度の改善が不充分であったり、強度が低下したり、成形物の表面の形状が劣ったりして本発明の目的を達成できない。また、NMPのような高沸点の有機溶媒で洗浄した場合は、乾燥を容易にするため、さらにイオン交換水などで洗浄することが望ましい。

【0022】PASとエポキシ樹脂との反応を行うに際し、必要ならば、反応系中にエポキシ樹脂の硬化剤や、PASとエポキシ樹脂との反応を促進する触媒を存在させてもよい。硬化剤は、本発明による反応に従ってPASに結合したエポキシ樹脂とさらに他のエポキシ樹脂との結合を促す作用を有するので、PASに結合するエポキシ樹脂の量を増大するのに役立つ。硬化剤としては、エポキシ樹脂の硬化剤として一般に用いられているアミン類、酸無水物、イミダゾール類、多硫化物、フェノール樹脂などを加えることができる。これらの硬化剤に硬化促進剤を併用することもできる。PASとエポキシ樹脂との反応を促進する触媒としては第3級アミンおよびホスフィンが好ましく用いられる。それらの具体例としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどが挙げられる。

【0023】本発明の方法で得られる変性PASの重量平均分子量は5,000~100,000であることが好ましい。本発明に従ってPASとエポキシ樹脂とを反応させると、エポキシ樹脂の末端のグリシジル基がPA

7

Sの-SHおよび/または-SNaと反応して結合すると考えられ、さらに、この結合によって生成する水酸基が別のエポキシ樹脂のグリシジル基と反応する可能性がある。かくすることにより、エポキシ樹脂の付加率が0.1~10重量%、好ましくは2~8重量%の変性PASが得られる。付加率が0.1重量%未満では、本発明の効果が得られず、10重量%を超えると、PASの溶融粘度が著しく増大し、ポリアミド樹脂との混練が困難になったり、分散性が悪化したりする。

【0024】本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、PAS樹脂として、未変性PAS0~90重量%とエポキシ変性PAS100~10重量%とからなる組成物を用いる。未変性PASの割合が90重量%を超え、エポキシ変性PASの割合が10重量%未満であると、PAS樹脂と、熱可塑性ポリアミドとの親和性が不十分となり、高い衝撃強度を得ることが困難となる。

【0025】本発明において用いる熱可塑性ポリアミドは、末端にアミノ基を有するポリアミドであれば格別限定されるものではない。末端にアミノ基を有するポリアミドとしては、脂肪族ポリアミド、芳香族ポリアミドが挙げられるが、脂肪族ポリアミドが望ましい。末端にアミノ基を有するポリアミドは、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキシルジカルボン酸のようなジカルボン酸と、エチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、1,4-シクロヘキシルジアミン、メタキシリレンジアミンのようなジアミンとの重縮合：カプロラクタム、ラウロラクタムのような環状ラクタムの重縮合：アミノエナント酸、アミノノナン酸、アミノウンデカン酸のようなアミノカルボン酸の重縮合、あるいは上記環状ラクタムとジカルボン酸とジアミンとの共重合により得ることができる。末端にアミノ基を有するポリアミドの具体例を、脂肪族ポリアミドについて例示すると、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12が挙げられ、ここで例示したものが好ましく用いられるが、その他非晶性ナイロンや共重合ナイロンなども使用可能である。

【0026】未変性PASとエポキシ変性PASとからなるPAS樹脂組成物と熱可塑性ポリアミドとの割合は前者が10~90重量%、後者が90~10重量%である。PAS樹脂組成物の割合が10重量%未満であると、PAS樹脂が本来有する高い耐熱性、耐薬品性および剛性が不足し、逆に、熱可塑性ポリアミドが10重量%未満であると高い衝撃性を得ることができない。

【0027】本発明のPAS/ポリアミド樹脂組成物には、その用途に応じて種々の特性を付与する目的から、繊維状または粒子状充填剤を適量配合することができる。そのような充填剤としては、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、アラミド繊維、繊維状チタン酸カリウ

8

ム、アスベストおよび炭化ケイ素や窒化ケイ素等を初めとする各種のウイスキー等の繊維状無機および有機充填剤、グラファイト、炭酸カルシウム、マイカ、シリカ、窒化ホウ素、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、カオリン、クレー、パイロフィライト、ペントナイト、セリサイト、ゼオライト、雲母、ネフェリンシナイト、フェライト、アタパルジャイト、ウォラストナイト、ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化鉄、二硫化モリブデン、黒鉛、石こう、ガラス粉、ガラスビーズ、石英、石英ガラス、鉄、亜鉛、銅、アルミニウム、ニッケル等の無機粒子状充填剤が挙げられる。これらの充填剤は一種または二種以上を配合することができる。

【0028】また、本発明の熱可塑性PAS/ポリアミド樹脂組成物は、各種の樹脂やエラストマーとブレンドして使用することができる。ブレンドされる樹脂およびエラストマーの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンテン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリルなどの単独重合体および共重合体、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリサルホン、ポリアリルサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリアリレート、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、シリコーン樹脂、フェノキシ樹脂、フッ素樹脂、ポリアリールエーテル、ポリスルフィドなどの単独重合体、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、上記以外のポリアミドおよびエラストマーが挙げられる。また、ポリアミドエラストマーをブレンドすることもできる。これらの樹脂およびエラストマーを混合するには、PASとこれらの樹脂やエラストマーとの共通の同一溶媒に溶解して混合する方法および押出機等の溶融混練機を用いて混合する方法が採られる。

【0029】本発明の樹脂組成物には、さらに、本発明の目的達成に支障のない範囲で熱安定剤、紫外線吸収剤、発泡剤、難燃剤、着色剤、離型剤、ガス吸着剤などの添加剤を含有せしめることができる。

【0030】本発明の樹脂組成物は一般にペレットの形態とされたうえ、主として射出成形および射出成形用の成形原料として用いられる。ペレットの製造手段は特に限定されるものではないが、エポキシ変性PAS、未変性PAS、熱可塑性ポリアミド、さらに必要に応じて前記の他充填剤、添加剤などをタンブラーミキサー、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、Vブレンダーなどを用いてドライブレンドした後、ニーダー、バンバリーミキサー、単軸または二軸の押出機を用いて溶融混練し、押出し、切断してペレットとする。溶融混練には、特に混練力の大きい単軸および二軸押出機が好ましい。

この場合の熔融混練温度は275℃以上、好ましくは285～340℃である。

【0031】

【実施例】以下、エポキシ変性PASの具体例および本発明の樹脂組成物の実施例を説明する。

参考例1

(エポキシ変性PPSの調製) PPS(株)トーブレン製T-2)を酸処理して得たNaイオン含有量が200ppmのPPS8.0kgとエポキシ樹脂(油化シェルエポキシ(株)製エピコート828)0.80kgを10 N-メチル-2-ピロリドン(NMP)72kg中で240℃で3時間反応を行った。反応後、100℃まで冷却し、次いで濾過した。得られたケーキをアセトンで洗浄し、150℃で真空乾燥してエポキシ変性PPSを得た。

【0032】得られた生成物のIRスペクトルをフィルム法により測定したところ、エポキシ樹脂に基づく吸収が2980, 1520, 1260, 960, 570cm⁻¹付近に見られた。

【0033】得られた生成物のエポキシ樹脂の付加率〔(結合エポキシ樹脂の重量/PPS樹脂の重量)×100(%)〕を次のようにしてIRスペクトルから求め*

*た。あらかじめ、変性に使用した反応前のPPSと変性に使用したエポキシ樹脂を種々の割合でブレンドしたものから作成した検量線を用いて、エポキシ樹脂に基づく1520cm⁻¹とPPSに基づく1580cm⁻¹の吸光度比から付加率を求めた。付加率は3.2%であった。

【0034】実施例1～2, 比較例1～2

以下に示す成分を表1に示す割合(重量%)で均一に予備混合後、異方向回転型20mmφ2軸押出機を用いて300℃、400rpmで熔融混練してペレットを得た。

エポキシ変性PPS: 参考例1で調製したもの。

未変性PPS: (株)トーブレン製T-4AG。

熱可塑性ポリアミド: ナイロン6(EMS社製、商品名A28)。

上記ペレットを射出成形し、次の方法に準拠して機械的特性を23℃において評価した。結果を表1に示す。

引張破断強度、引張破断伸び JIS K7113

曲げ弾性率、曲げ強度 JIS K7203

アイゾッド衝撃強度 JIS K7110

【0035】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
未変性 PPS	40	80	50	90
変性 PPS	10	10	—	—
ナイロン 6	50	10	50	10
引 張 強 度 (kgf/cm ²)	750	730	660	570
引 張 伸 度 (%)	3.0	2.4	2.0	1.6
曲 げ 弾 性 率 (kgf/cm ²)	33,000	34,000	33,000	34,000
曲 げ 強 度 (kgf/cm ²)	1.350	1.450	1.000	1.100
Izod 衝撃強度 (ノッチ付)(kgf・cm/cm)	2.8	1.8	1.30	1.33

【0036】

【発明の効果】本発明の熱可塑性PAS/ポリアミド樹脂組成物は、耐熱性、耐薬品性などのPAS樹脂が本来有する良好な特性を維持したまま、優れた耐衝撃性およ

び機械的特性を有する。従って、本発明の樹脂組成物から得られる成形品は、特に自動車部品、電気・電子部品、構造材などとして有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 池田 忠生

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1

号 東燃株式会社総合研究所内